

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



BU

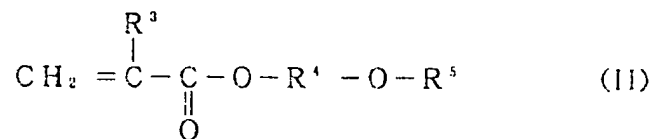
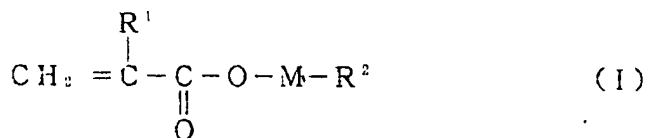
<p>(51) 国際特許分類 C09D 5/16, 133/02, 143/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/53015</p> <p>(43) 国際公開日 1998年11月26日(26.11.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02155</p> <p>(22) 国際出願日 1998年5月15日(15.05.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/129850 1997年5月20日(20.05.97)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 杉原光幸(SUGIHARA, Mitsunori)[JP/JP] 堀田一彦(HOTTA, Kazuhiko)[JP/JP] 〒461-8677 愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社 商品開発研究所内Aichi, (JP) 伊藤正光(ITO, Masamitsu)[JP/JP] 〒464-0014 愛知県名古屋市中区千種区御影町1-1 ブラセシオン茶屋ヶ坂110 Aichi, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: ANTIFOULING PAINT COMPOSITIONS

(54) 発明の名称 防汚性塗料組成物

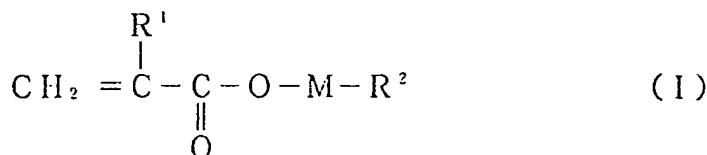
(57) Abstract

An antifouling paint composition containing, as a vehicle, a copolymer of a monomer mixture of a metal-containing polymerizable monomer (a1) having two unsaturated groups and another metal-containing polymerizable monomer (a2) represented by general formula (I), and also an antifouling agent, wherein R¹ represents hydrogen or methyl; M represents Mg, Zn or Cu; and R² represents an organic acid residue; and another antifouling paint composition containing, as a vehicle, a copolymer of a monomer mixture of a metal-containing polymerizable monomer (a) and a polymerizable monomer (b) represented by general formula (II), and also an antifouling agent, wherein R³ represents hydrogen or methyl; R⁴ represents an alkyl having 1 to 10 carbon atoms, cycloalkyl or phenyl; and R⁵ represents an alkyl having 1 to 10 carbon atoms, cycloalkyl or phenyl.

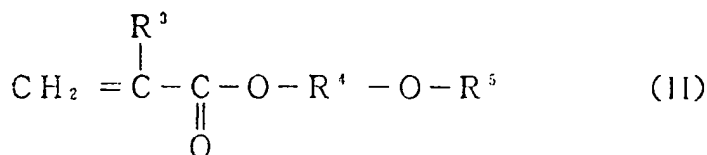


(57)要約

2 個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体 (a₁) と、下記一般式 (I) で示される金属含有重合性単量体 (a₂) とを含む単量体混合物の共重合体をビヒクルとして含有し、かつ防汚剤を含む防汚性塗料組成物:



(式中、R¹ は水素原子又はメチル基、MはMg、Zn又はCu、及びR² は有機酸残基を表す)。金属含有重合性単量体 (a) と、下記一般式 (II) で示される重合性単量体 (b) とを含む単量体混合物の共重合体をビヒクルとして含有し、かつ防汚剤を含む防汚性塗料組成物:



(式中、R³ は水素原子又はメチル基、R⁴ は炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基、及びR⁵ は炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基を表す)。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TC	ターキー
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LT	リトアニア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LR	リベリア	SI	スロヴェニア		

明 細 書

防汚性塗料組成物

5 技術分野

本発明は防汚性塗料組成物に関するものであり、より詳しくは水中構築物、漁網、船底への海中生物及び海藻類の付着を防止することができる防汚性塗料組成物に関するものである。

背景技術

- 10 従来、船舶や海洋構造物の浸水部分には、フジツボ、フナクイムシ、藻類など海中生物の付着による腐食の防止や船舶の航行速度低下の防止を目的として、ロジンや有機スズを含有する防汚塗料が塗布されている。また養殖用の網に、海中生物の付着による魚介類の致死の防止等の目的でロジンや有機スズを含有する防汚塗料が塗布されている。
- 15 このような防汚塗料は、その塗膜に含まれるロジン及び防汚成分を海中に溶出させることによって防汚効果を発揮するのであるが、該塗膜は長時間にわたって海中に浸漬していると、徐々に溶出成分が少なくなって不溶出分が残り、それとともに塗膜面が凹凸状となり、そのため海中生物等の生物の付着を防止する効果が著しく低下する傾向にある。また、有機スズ含有自己研磨型塗料は、塗膜表面
- 20 を徐々に溶解させて表面を更新し、塗膜表面に常に防汚成分を露出させることにより長期にわたる防汚効果を発揮するが、有機スズの毒性が強いために、魚介類に対して悪影響を及ぼすことが懸念されている。そのために、毒性が少なく、かつ長期にわたり海中で防汚機能を発揮する自己研磨型防汚性塗料組成物の開発に対する要請はきわめて強くなっている。有機スズを使用しない自己研磨型塗料の
- 25 検討は種々行われており、例えば、特開昭62-57464号公報や特開昭62-84168号公報には、側鎖の末端部に金属含有基を有する共重合体を用いた防汚塗料組成物が記載されている。また、特開平5-171066号公報には、二重結合を2〜3個有し、かつ金属を含有する単量体を構成成分とする共重合体をビヒクル成分として含む防汚性塗料組成物が記載されている。

しかし、特開昭62-57464号公報や特開昭62-84168号公報に記載されているような金属含有共重合体を用いた防汚塗料は、経時的に自己研磨性が低下するために、長期にわたり防汚効果が発揮されにくい傾向にある。また、自己研磨性を改善するために、ポリマー分子量あたりの金属含量を大きくすると、
5 得られる塗膜が硬く脆くなるため、塗膜にクラックが発生したり、塗膜の剥離が発生しやすい傾向にある。

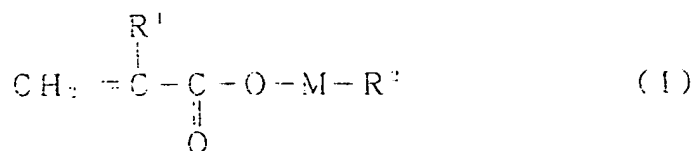
一方、特開平5-171066号公報に記載されているような共重合体を使用した防汚塗料は、長期にわたり自己研磨性を示すものの、塗膜の消耗度が不足している傾向にあるために、塗膜の長期の防汚効果については必ずしも十分なものではなかった。また、経時的に、塗膜が硬く脆くなる傾向にあり、有機スズ系塗料等から形成される古い塗膜へのリコート性が十分でないために、リコート後の塗膜にクラックや剥離が発生しやすい傾向にある。

発明の開示

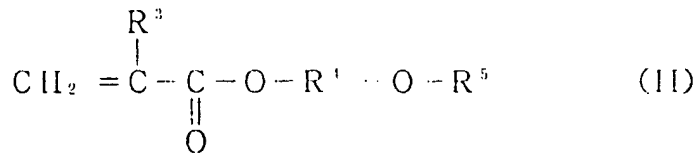
本発明の目的は、海中での優れた防汚効果を長期間発揮するとともに、耐クラック性や有機スズ系塗料等から形成される古い塗膜へのリコート性に優れた、自己研磨型防汚性塗料組成物を提供することである。

本発明者等は、上記課題について鋭意検討した結果、特定の重合性単量体を構成成分とする金属含有共重合体をビヒクル成分として含む防汚塗料が、海中で優れた防汚効果を長期間維持し、有機スズ系塗料等から形成される古い塗膜へのリ
20 コート性に優れることを見だし本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、2個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体（a₁）と、下記一般式（I）で表される金属含有重合性単量体（a₂）とを含む単量体混合物の共重合体をビヒクルとして含有する防汚性塗料組成物に関するものであり、また、金属含有重合性単量体（a）と、下記一般式（II）で示される重合性
25 単量体（b）とを含む単量体混合物の共重合体をビヒクルとして含有する防汚性塗料組成物に関するものである。



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 M は Mg 、 Zn 又は Cu 、及び R^2 は有機酸残基を表す)



5

(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 は炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基、及び R^5 は炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基を表す)

発明を実施するための最良の形態

10 ビヒクル成分である共重合体の構成成分として使用される金属含有重合性単量体 (a) は、得られる塗膜に高い自己研磨性を長期間付与し、優れた防汚効果を発揮させるための成分であり、好ましくは、2個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体 (a_1) や、上記の一般式 (I) で表される金属含有重合性単量体 (a_2) から適宜選択して使用されるものである。

15 本発明において使用される2個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体 (a_1) としては、例えば、アクリル酸マグネシウム

$[(CH_2 = CHCOO)_2Mg]$ 、メタクリル酸マグネシウム

$[(CH_2 = C(CH_3)COO)_2Mg]$ 、アクリル酸亜鉛

$[(CH_2 = CHCOO)_2Zn]$ 、メタクリル酸亜鉛

20 $[(CH_2 = C(CH_3)COO)_2Zn]$ 、アクリル酸銅

$[(CH_2 = CHCOO)_2Cu]$ 、メタクリル酸銅

$[(CH_2 = C(CH_3)COO)_2Cu]$ 等を挙げることができる。これら金属含有重合性単量体 (a_1) は、1種又は2種以上を必要に応じて適宜選択して用いることができるが、中でも(メタ)アクリル酸亜鉛が好ましい。なお、(メ

25 ク)アクリルとは、アクリル又はメタクリルのことを意味する。以下、同じ。

本発明において使用される金属含有重合性単量体 (a_2) は、上記の一般式 (I) で表されるものである。上記の一般式 (I) において、 R^1 は水素原子又はメチル基、 M は Mg 、 Zn 又は Cu の金属を表し、 R^2 は有機酸残基を表す。有機酸残基としては、モノクロル酢酸、モノフルオロ酢酸、プロピオン酸、オク

チル酸、バーサチック酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、クレソチン酸、 α -ナフトエ酸、 β -ナフトエ酸、安息香酸、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、キノリンカルボン酸、ニトロ安息香酸、ニトロナフタレンカルボン酸、プルビン酸等の一価の有機酸から誘導されるものが例示される。これらの有機酸残基の中でも防汚性塗料としては脂肪酸系のものが特に好ましく、長期にわたりクラックや剝離のない塗膜を維持することができる。

上記の一般式(1)で表される金属含有重合性単量体(a₁)の具体例としては、例えば、モノクロル酢酸マグネシウム(メタ)アクリレート((メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。以下、同じ。)、モノクロル酢酸亜鉛(メタ)アクリレート、モノクロル酢酸銅(メタ)アクリレート、モノフルオロ酢酸マグネシウム(メタ)アクリレート、モノフルオロ酢酸亜鉛(メタ)アクリレート、モノフルオロ酢酸銅(メタ)アクリレート、プロピオン酸マグネシウム(メタ)アクリレート、プロピオン酸亜鉛(メタ)アクリレート、プロピオン酸銅(メタ)アクリレート、オクチル酸マグネシウム(メタ)アクリレート、オクチル酸亜鉛(メタ)アクリレート、オクチル酸銅(メタ)アクリレート、バーサチック酸マグネシウム(メタ)アクリレート、バーサチック酸亜鉛(メタ)アクリレート、バーサチック酸銅(メタ)アクリレート、イソステアリン酸マグネシウム(メタ)アクリレート、イソステアリン酸亜鉛(メタ)アクリレート、イソステアリン酸銅(メタ)アクリレート、パルミチン酸マグネシウム(メタ)アクリレート、パルミチン酸亜鉛(メタ)アクリレート、パルミチン酸銅(メタ)アクリレート、クレソチン酸マグネシウム(メタ)アクリレート、クレソチン酸亜鉛(メタ)アクリレート、クレソチン酸銅(メタ)アクリレート、 α -ナフトエ酸マグネシウム(メタ)アクリレート、 α -ナフトエ酸亜鉛(メタ)アクリレート、 α -ナフトエ酸銅(メタ)アクリレート、 β -ナフトエ酸マグネシウム(メタ)アクリレート、 β -ナフトエ酸亜鉛(メタ)アクリレート、 β -ナフトエ酸銅(メタ)アクリレート、安息香酸マグネシウム(メタ)アクリレート、安息香酸亜鉛(メタ)アクリレート、安息香酸銅(メタ)アクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸マグネシウム(メタ)アクリレート、2, 4,

- 5-トリクロロフェノキシ酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸銅（メタ）アクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸マグネシウム（メタ）アクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸銅（メタ）アクリレート、
- 5 キノリンカルボン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、キノリンカルボン酸亜鉛（メタ）アクリレート、キノリンカルボン酸銅（メタ）アクリレート、ニトロ安息香酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ニトロ安息香酸亜鉛（メタ）アクリレート、ニトロ安息香酸銅（メタ）アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸亜鉛（メタ）アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸銅（メタ）アクリレート、プルビン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、プルビン酸亜鉛（メタ）アクリレート、プルビン酸銅（メタ）アクリレート等が挙げられる。これら金属含有重合性単量体（a₂）は、1種又は2種以上を必要に応じて適宜選択して使用することができるが、中でも、亜鉛含有重合性単量体が好ましい。
- 15 また、金属含有重合性単量体（a）として、2個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体（a₁）と、上記の一般式（I）で示される金属含有重合性単量体（a₂）とを併用すると、形成される塗膜の自己研磨性が長期に維持され、かつ十分な塗膜の消耗度が発現する傾向にあり好ましい。中でも、（メタ）アクリル酸亜鉛と、脂肪酸系亜鉛（メタ）アクリレートの組み合わせが特に好ましい。
- 20 本発明のビヒクル成分である共重合体中における、金属含有重合性単量体（a）の組成は、特に限定されるものではないが、10～80重量%の範囲であることが好ましい。組成を10重量%以上とすることによって、形成される塗膜に適度な自己研磨性が付与される傾向にあり、80重量%以下とすることによって、形成される塗膜の防汚性が長期間維持される傾向にある。より好ましくは、20～
- 25 50重量%の範囲である。

また、共重合体の構成成分である金属含有重合性単量体（a）として、2個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体（a₁）と、上記の一般式（I）で示される金属含有重合性単量体（a₂）とを併用する場合には、共重合体中の（a₁）成分単位／共重合体中の（a₂）成分単位の比率（モル%）を20／80～80

／20の範囲となるようにするのが好ましい。これは、比率を80／20以下とすることによって、十分な自己研磨性が得られる傾向にあり、一方、比率を20／80以上とすることによって、形成される塗膜の十分な自己研磨性が長期間維持される傾向にあるためである。より好ましくは30／70～70／30の範囲である。

ビヒクル成分である共重合体の構成成分として使用される重合性単量体（b）は、上記の一般式（II）で表されるものであり、上記の（a）成分と併用することによって、形成される塗膜に、優れた消耗度及び長期の自己研磨性ととともに、優れた耐クラック性及び耐剝離性を付与することができる。特に、上記の（a₁）成分と（b）成分とを併用すると、（a₁）成分を単独で使用した場合に比べて、塗膜の消耗度をより向上させることができる。また、上記の（a₂）成分と（b）成分とを併用すると、（a₂）成分を単独で使用した場合に比べて、塗膜の長期の自己研磨性をより向上させることができる。

重合性単量体（b）としては、例えば、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-（2-エチルヘキサオキシ）エチル（メタ）アクリレート、1-メチル-2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、3-メチル-3-メトキシブチルアクリレート、m-メトキシフェニル（メタ）アクリレート、p-メトキシフェニル（メタ）アクリレート、o-メトキシフェニルエチル（メタ）アクリレート、m-メトキシフェニルエチル（メタ）アクリレート、p-メトキシフェニルエチル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を適宜選択して使用することができるが、中でも、2-メトキシエチルアクリレートや、3-メトキシブチルアクリレートが好ましい。

本発明のビヒクル成分である共重合体中における、重合性単量体（b）の組成は、特に限定されるものではないが、1～99重量％の範囲であることが好ましい。組成を1重量％以上とすることによって、形成される塗膜の可撓性及耐クラック性及び耐剝離性が良好となる傾向にあり、99重量％以下とすることによって、形成される塗膜の耐クラック性及び耐剝離性と長期の自己研磨性とのバランス

スが良好となる傾向にある。より好ましくは、5～60重量%の範囲であり、さらに好ましくは、10～50重量%の範囲である。

- また、本発明のビヒクル成分として使用される共重合体の構成成分としては、必要に応じて、上記(a₁)成分、(a₂)成分又は(b)成分と共重合可能な
- 5 不飽和単量体(c)を使用することができる。このような(c)成分としては、上記(a₁)成分、(a₂)成分又は(b)成分と共重合可能なものであれば特に限定されるものではないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、γ-ブチロラクトン又はε-カプロラクトン等との付加物；2-ヒドロキシエチル
- 10 (メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の二量体又は三量体；グリセロール(メタ)アクリレート等の水酸基を複数有する単量体；ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等の第一級及び第二級アミノ基含有ビニル単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の第三級アミノ基含有ビニル単量体；ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の複素環族系塩基性単量体等；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、
- 25

(メク) アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系単量体を挙げることができる。これらの単量体は1種又は2種以上を適宜選択して使用することができる。

本発明のビヒクル成分である共重合体中における、不飽和単量体(c)の組成は、特に限定されるものではないが、0～89重量%の範囲であることが好ましい。組成を89重量%以下とすることによって、形成される塗膜に良好な加水分解性が付与され、長期に亘る自己研磨性と耐クラック性及び耐剝離性とのバランスが良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、7～75重量%の範囲であり、さらに好ましくは、10～60%の範囲である。

本発明のビヒクル成分として使用される共重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、上記した単量体を混合し、この混合物をラジカル開始剤の存在下に60～180℃の反応温度で5～14時間反応させることによって製造することができる。重合方法としては、有機溶剤中で行う溶液重合法のほかに、乳化重合法、懸濁重合法等が採用できるが、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸n-ブチル等の一般の有機溶剤を用いる溶液重合方法を採用するのが生産性、性能の点で有利である。

防汚性塗料組成物におけるビヒクルとしての共重合体は、防汚性塗料組成物中、樹脂成分として、通常20～25重量%（固形分）の範囲の割合で使用するのが好ましい。これは樹脂成分を適度に含有させることによって、耐クラック性等の塗膜性能が良好になり、一方樹脂成分を過度に含有させないことによって、良好な防汚能力を保持させるのに十分な量の防汚剤を防汚性塗料組成物中に含有させることが容易になる傾向にあるためである。

本発明の防汚性塗料組成物は、上記の共重合体をビヒクル成分として含有することによって、形成される塗膜に防汚能力を保持させることができるが、防汚剤を含有させることによって、防汚能力をさらに向上させることができる。

本発明の防汚性塗料組成物で使用される防汚剤は、要求性能に応じて適宜選択して使用することができる。例えば、亜酸化銅、チオシアン銅、銅粉末等の銅系防汚剤を始め、鉛、亜鉛、ニッケル等その他の金属化合物、ジフェニルアミン等のアミン誘導体、ニトリル化合物、ベンゾチアゾール系化合物、マレイミド系化

合物、ピリジン系化合物等が挙げられる。これらは、単独又は複数で使用する
ことができる。

本発明の防汚性塗料組成物には、その他、塗膜表面に潤滑性を付与し、生物の
付着を防止する目的で、ジメチルポリシロキサン、シリコンオイル等のシリコ
ン化合物やフッ化炭素等の含フッ素化合物等も配合することができる。さらに、
5 本発明の防汚性塗料組成物には、体質顔料、着色顔料、可塑剤、各種塗料用添加
剤、その他の樹脂等を必要に応じて配合することができる。

本発明の防汚性塗料組成物を用いて塗膜を形成するには、上記した防汚性塗料
組成物を、船舶、各種漁網、港湾施設、オイルフェンス、橋梁、海底基地等の水
10 中構造物等の基材表面に直接に、又は基材にウオッシュプライマー、塩化ゴム系、
エポキシ系等のプライマー、中塗り塗料等を塗布してなる塗膜の上に、刷毛塗り、
吹き付け塗り、ローラー塗り、沈漬塗り等の手段で塗布する。塗布量は、一般的
には乾燥塗膜として50～400 μ mの厚さになるような量である。塗膜の乾燥
は一般的には室温で行われるが、加熱乾燥を行っても差し支えない。

15 以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこ
れらの例によって何ら限定されるものではない。なお、例中の部は重量部を表す。

[実施例1～13及び比較例1～4]

冷却器、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた四つ口フラスコにプロピレン
グリコールメチルエーテル(PGM)30部及びキシレン40部を仕込み、攪拌
20 しながら100℃に昇温した。続いて、滴下ロートから表1に示す単量体及び重
合開始剤からなる混合物を3時間で等速で滴下した。滴下終了後にトリブチルパ
ーオクトエート1部とキシレン10部とを2時間で滴下し、さらに2時間攪拌し
た後、これにキシレンを20部添加して表1に示す特性値を有するビヒクル用共
重合体溶液A1～A13及びB1～B4を得た。

25 次いで、このようにして得られた共重合体溶液A1～A12を用いて、表2に
示す配合割合により本発明の防汚性塗料組成物(実施例1～12)を調製した。
また、共重合体溶液B1～B3を用いて、表2に示す配合割合により比較例1～
3の防汚性塗料組成物を調製した。さらにトリブチルスズメタクリレートとメチ
ルメタクリレートとの共重合体溶液C1(固形分50%, 固形分中のスズの量2

0%, 溶剤キシレン)を用いて、表2と同じ配合により参考例1の防汚性塗料組成物を調製し、クラック・剝離試験に用いた。

次いで、上記のように調製した各防汚性塗料組成物を用いて、下記の要領で塗膜の消耗度試験、防汚性試験及びクラック・剝離性試験を行った。

5 (1) 塗膜の消耗度試験

各防汚性塗料組成物を、それぞれ $50 \times 50 \times 2$ mm (厚さ)の硬質塩化ビニル板に、乾燥膜厚 $240 \mu\text{m}$ になるようにアプリケーションで塗布し、海水に設置した回転ドラムに取り付け、周速15ノットで回転させて、3カ月間毎の消耗膜厚を測定した。その結果を表3に示す。

10 (2) 防汚性試験

各防汚性塗料を、あらかじめ防錆塗料を塗布してあるサンドブラスト鋼板に、乾燥膜厚が $240 \mu\text{m}$ になるように塗布して試験板を作成し、広島県広島湾内で36カ月間静置浸漬し、6カ月毎に付着性物の付着面積(%)を調べた。その結果を表4に示す。

15 (3) クラック・剝離性試験

下記の基盤(1)、基盤(2)及び基盤(3)上に、それぞれ実施例1~13と比較例1~4の防汚性塗料組成物を乾燥膜厚が $240 \mu\text{m}$ になるように塗布して試験板(A)、(B)、(C)を作成した。試験板(C)については、基盤(3)を作成する際に塗布した防汚性塗料と同一のものを塗装した。

20 基盤(1) : あらかじめ防錆塗料を塗布してあるサンドブラスト鋼板からなる基盤

基盤(2) : 参考例1の防汚性塗料組成物による膜厚 $240 \mu\text{m}$ の塗膜を基盤(1)上に形成させたものを滅菌濾過海水中に3ヶ月間浸漬した後、室温で1週間乾燥して得られる基盤

25 基盤(3) : 実施例1~13と比較例1~4の防汚性塗料組成物による膜厚 $240 \mu\text{m}$ の塗膜をそれぞれ基盤(1)上に形成させたものに、滅菌濾過海水中に3ヶ月間浸漬した後、室温で1週間乾燥して得られる基盤

上記(A)、(B)、(C)の試験板を、滅菌濾過海水中に12カ月間浸漬し、

6ヶ月毎に海水中から取り出した試験板を温度20℃の室温で1週間乾燥し、塗膜のクラック及び剥離の状況を観察した。クラック及び剥離が全くないものを◎、クラックが一部しかないものを○、一部剥離があるものを△、及びクラックが生じて剥離が全面に生じているものを×と表示した。その結果を表5に示す。

- 5 比較例1～4の防汚性塗料組成物では、長期にわたっての自己研磨性が見られるものもあるが、有機スズ含有塗膜等の古い塗膜へのリコート性が劣る傾向にあり、塗膜にクラックが生じ、さらには剥離が生じた。一方、共重合体A1～A12を用いた本発明の防汚性塗料組成物（実施例1～13）は、長期の自己研磨性と優れた防汚性能を示し、さらに、有機スズ含有塗膜等の古い塗膜へのリコート
- 10 性が良好であり、塗膜の耐クラック性や耐剥離性が良好であった。

産業上の利用の可能性

本発明の防汚性塗料組成物から形成される塗膜は、適切な速度で、かつ均一に海中へ溶解し、長期にわたって自己研磨性を維持することができるという優れた防汚効果を発揮するとともに、有機スズ系塗料等から形成される古い塗膜へのリ

15 コート性に優れるという優れた特徴を有しており、水中構造物、漁網、船底への海中生物及び海藻類の付着を防止するための防汚塗料として産業上非常に有益なものである。

表 1

組成含有 重合性 単体量 (a)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	B1	B2	B3	B4
アクリル酸亜鉛	12	16		8	12	16			6				8				
メタクリル酸亜鉛							12		6	35			8	35	40		
アクリル酸銅			16					16			40						
バーサチック酸亜鉛アクリレート	18	24		12	18	24			9								
バーサチック酸亜鉛メタクリレート							28		9			35				35	
イソステアリン酸亜鉛アクリレート													12				
イソステアリン酸亜鉛メタクリレート													12				
バーサチック酸銅アクリレート			24					24									
2-メトキシエチルアクリレート				25	35			10	10	10	10	10	13				40
3-メトキシブチルアクリレート						40		40		30	40	30					
3-メトキシブチルアクリレート							25										
メチルメタクリレート	20	10	10	30		10			13				13	5	10	5	40
エチルアクリレート	50	50	50	25	35	10	35	10	47	25	10	25	34	60	50	60	20
1-ブチルパーオクトエート	5	4	6	7	3	4	3	7	5	4	4	6	5	3	3	1.5	0.7
重合開始剤 (部)																	
特性値	-21	2	23	12	+V	-Z1	+W	+Z1	+X	-Y	-Z2	+Z	-Y	+S	-W	+R	+L
加減成分 (重量%)	50.2	49.9	49.4	50.9	50.1	50.6	50.3	51.1	49.7	50.4	50.9	50.5	49.7	50.3	49.3	50.2	49.8

表 2

	表													試 験 例				参考例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	
共重合体	A 1	40																
	A 2		40															
	A 3			40														
	A 4				40													
	A 5					40												
	A 6						40											
	A 7							40										
	A 8								40									
	A 9									40								
	A 1 0										40							
	A 1 1											40						
	A 1 2												40					
	A 1 3													40				
B 1														40				
B 2															40			
B 3																40		
B 4																	40	
C 1																		
重酸化銅		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		8	8	10	8	5	8	5	10	8	8	10	8	8	5	5	5	5
重鉛華																		
亜鉛華																		
粉末状シリカ																		
チタニウム																		
キレイン																		

(注) ディスバロン4200 (楠本化成 (株) 製、タレ防止剤)

表 3

		実施例													比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4
消耗膜厚 (μm)	3ヵ月	16	28	8	16	32	35	28	15	18	19	13	30	52	3	4	17	4
	6ヵ月	30	53	14	29	56	63	51	25	34	33	23	55	95	5	6	18	4
	9ヵ月	48	79	21	43	82	90	75	35	51	47	32	79	137	8	9	18	4
	1 2ヵ月	64	106	25	56	108	115	100	44	68	60	40	104	181	10	12	18	4
	1 5ヵ月	81	130	32	71	137	144	127	55	85	76	52	130	222	14	16	18	4
1 8ヵ月	96	152	37	84	161	170	141	64	100	90	61	154	-	17	19	18	4	
2 1ヵ月	110	174	42	97	186	196	165	74	115	102	71	180	-	19	21	18	4	
2 4ヵ月	123	197	46	110	210	221	188	82	131	124	80	203	-	21	24	18	4	
月平均消耗膜厚 (μm)		5.1	8.2	1.9	4.6	8.6	9.2	7.8	3.4	5.5	5.2	3.3	8.5	14.8	0.9	1.0	0.8	0.1

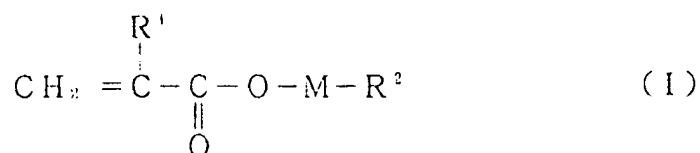
注) 実施例 13 については、18 ヶ月後には塗布した約 240 μm の塗膜は全て消耗した。

表 4

		実施例													比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4
付着面積 (%)	6ヵ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	70
	12ヵ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70	100
	18ヵ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100
	24ヵ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	100	100
	30ヵ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	30	100	100
	36ヵ月	0	0	10	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	70	50	100	100

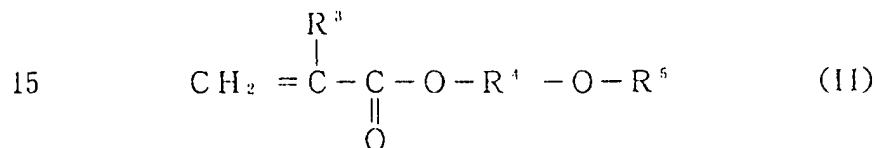
請求の範囲

1. 2個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体 (a₁) と、下記一般式 (I) で示される金属含有重合性単量体 (a₂) とを含む単量体混合物の共重合体を含むビヒクルとして含有する防汚性塗料組成物:



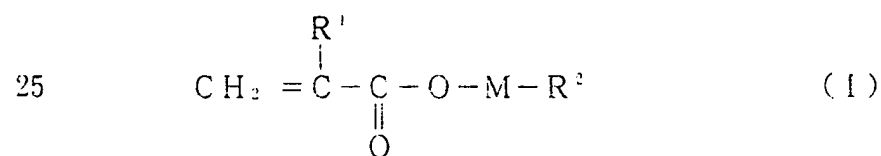
- (式中、R¹ は水素原子又はメチル基、MはMg、Zn又はCu、及びR² は有機酸残基を表す)。

2. 金属含有重合性単量体 (a) と、下記一般式 (II) で示される重合性単量体 (b) とを含む単量体混合物の共重合体を含むビヒクルとして含有する防汚性塗料組成物:



- (式中、R³ は水素原子又はメチル基、R⁴ は炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基、及びR⁵ は炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基を表す)。

3. 金属含有重合性単量体 (a) が、2個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体 (a₁) である請求項2記載の防汚性塗料組成物。
4. 金属含有重合性単量体 (a) が、一般式 (I) で示される金属含有重合性単量体 (a₂) である請求項2記載の防汚性塗料組成物:



- (式中、R¹ は水素原子又はメチル基、MはMg、Zn又はCu、及びR² は有機酸残基を表す)。

5. 金属含有重合性単量体 (a) が、2個の不飽和基を有する金属含有重合性

単量体 (a₁) と、一般式 (I) で示される金属含有重合性単量体 (a₂) との混合物である請求項 2 記載の防汚性塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. —

PCT/JP98/02155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C09D5/16, 133/02, 143/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C09D5/14, 5/16, 133/02, 143/00, C08F20/06, 220/06, 30/04, 230/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 63-56510, A (Nippon Paint Co., Ltd.), March 11, 1988 (11. 03. 88), Claims 1 to 5 ; page 2, lower right column, line 6 to page 3, lower right column, line 1 ; page 5, upper right column, line 6 to lower right column, line 11 & EP, 259096, A1 & US, 4835231, A	1
X	JP, 55-164261, A (Chugoku Marine Paints, Ltd.), December 20, 1980 (20. 12. 80), Claims ; page 2, upper right column, line 2 to page 3, upper left column, line 15 (Family: none)	2
X	JP, 60-144373, A (NOF Corp.), July 30, 1985 (30. 07. 85), Claims 1 to 4 ; page 2, lower right column, line 8 to page 5, lower left column, line 18 (Family: none)	2
E	JP, 10-158547, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), June 16, 1998 (16. 06. 98), Claim 1 (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Z" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 July 3, 1998 (03. 07. 98)

 Date of mailing of the international search report
 July 14, 1998 (14. 07. 98)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. —

PCT/JP98/02155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 10-101969, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), April 21, 1998 (21. 04. 98), Claims (Family: none)	1

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02155

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁺ C 09 D 5/16, 133/02, 143/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁺ C 09 D 5/14, 5/16, 133/02, 143/00
C 08 F 20/06, 220/06, 30/04, 230/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 63-56510, A (日本ペイント株式会社) 11. 3月 1988 (11. 03. 88), 特許請求の範囲第1~5項, 第2 頁右下欄6行~第3頁右下欄1行, 第5頁右上欄6行~同頁右下欄 11行 & E P, 259096, A1, & U S, 4835231, A	1
X	J P, 55-164261, A (中国塗料株式会社) 20. 12月 1980 (20. 12. 80), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄2 行~第3頁左上欄15行 (ファミリーなし)	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 07. 98

国際調査報告の発送日

14.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川 七 美 秀

印

4 J

7324

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び 一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
-----------------	------------------------------------	------------------

X	JP, 60-144373, A (日本油脂株式会社) 30. 7月1985 (30. 07. 85), 特許請求の範囲第1~4項, 第2頁右下欄8行~第5頁左下欄18行 (ファミリーなし)	2
---	---	---

E	JP, 10-158547, A (三菱レイヨン株式会社) 16. 6月1998 (16. 06. 98), 特許請求の範囲第1項 (ファミリーなし)	1
---	---	---

P	JP, 10-101969, A (三菱レイヨン株式会社) 21. 4月1998 (21. 04. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
---	--	---